

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-118234
(43)Date of publication of application : 23.05.1988

(51)Int.Cl. B29C 55/00
D01F 6/04
// B29K 23:00
B29K105:04

(21)Application number : 61-263984 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing : 07.11.1986 (72)Inventor : WATANABE HARUMI
MORIGUCHI KISOO

(54) PREPARATION OF STRETCHED POLYETHYLENE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a stretched article having a wide range of a cross-sectional area while holding high strength and high modulus of elasticity, by a method wherein a molded article being a molding of macromolecular polyethylene and having a relatively large wall thickness is subjected to preheating/wetting treatment under a specific condition and subsequently subjected to dipping/swelling treatment in a solvent heated to the melting starting temp. of polyethylene or more and next preparatorily stretched within a specific temp. range and cooled before being stretched at raised temp.

CONSTITUTION: Preheating/wetting treatment is applied to a molded body composed of polyethylene having wt. average MW of 1×10^6 or more. Next, the molded body is dipped and swollen in a solvent capable of swelling said polyethylene at a temp. range from the melting starting temp. of polyethylene or more to temp. below the b.p. of the solvent. Subsequently, the obtained swollen body is preparatorily stretched at a draw ratio of two times or more and subsequently solidified under cooling and further raised in its temp. to be stretched. By this method, a high performance stretched article can be efficiently and stably prepared without performing complicated operation and even a stretched article having a relatively large cross-sectional area said to be difficult to prepare up to now can be prepared.

⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-118234

⑫ Int.Cl.⁴B 29 C 55/00
D 01 F 6/04

識別記号

府内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)5月23日

7446-4F
Z-6791-4L
A-6791-4L
C-6791-4L// B 29 K 23:00
105:04

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 7 頁)

⑭ 発明の名称 延伸ポリエチレンの製造方法

⑮ 特願 昭61-263984

⑯ 出願 昭61(1986)11月7日

⑰ 発明者 渡辺 春美 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

⑰ 発明者 森口 基十雄 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

⑰ 出願人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明細書

1. 発明の名称

延伸ポリエチレンの製造方法

2. 特許請求の範囲

重量平均分子量が 1×10^6 以上のポリエチレンからなる成形体を予熱湿润処理を施した後、該ポリエチレンを膨潤しうる溶剤を用い、該ポリエチレンの融解開始温度以上、該溶剤の沸点未満の温度において浸漬膨潤せしめ、次いで得られた膨潤体を2倍以上の延伸倍率にて予備延伸した後冷却固化し、更に昇温して延伸することを特徴とする延伸ポリエチレンの製造方法

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、超高分子量ポリエチレンを用いて高強度、高弾性率を有した延伸物を効率よくかつ断面積の小さいものから大きいものまで幅広い範囲で製造するのに好適な製造方法に関する。

〔従来の技術〕

超高分子量ポリエチレンを用いて高強度高弾性

率を有する延伸物を製造する方法として、例えば、特開昭51-193826号公報(以下引例といふ。)において、溶媒を含有するか、または溶媒を含有しない成形品を特定の条件にて、加熱された膨潤剤中に浸漬し膨潤させた後、ゲル化温度以下に冷却し、次いで昇温下に延伸することにより高強度、高弾性率を有する延伸物が得られることが知られている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、引例において利用する成形品の好ましい例として、搬送部及び混練部を備えるスクリュー押出機中で昇温下にて溶媒中高分子量ポリオレフィンの懸濁液を均一溶液にした後、成形品に変形された製品(引例明細書3ページ右下3行~8行)が記載されており、溶媒を含有する成形品を製造する為には、高分子量ポリオレフィンの均一溶液の製造が必須であること、又この成形品を用いて得られる延伸物は比較的断面積の小さいものしか得られないなど、先の問題点は依然解決されていない。又溶媒を含まない成形品を用い

た例として0.5mm厚さの圧縮成形板での例が記載されている。(引例実施例Ⅵ～Ⅷ)

本発明者らは肉厚が比較的厚い成形品(例えは3mm厚さ)を用いて、引例の特定条件にて膨潤処理した後、冷却し延伸しようとしてみたが成形品の膨潤度が不均一であるため、均一な延伸が出来ず、高倍率の延伸が達成されない。浸漬時間及び浸漬温度を引例の特許請求の範囲内で最大の条件で浸漬膨潤処理を実施した場合にも、成形品の表面からのポリマーの溶出を促進するのみで、均一な膨潤体は得られなかつた。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、超高分子量ポリエチレンを用い、稀薄溶液を調整することなく、効率的に、高強力高弾性率を有し、しかも比較的断面積の大きな延伸物をも製造可能な方法について、鋭意検討した結果、超高分子量ポリエチレンの成形体をその融点以上の温度に加熱された溶剤中に浸漬すると、急速に溶剤を吸収し溶融膨潤するものの、その形状を長時間保持しており、更に冷却後、溶剤を除

2 使用する成形体が圧縮成形、押出成形及び焼結成形から得られる成形体である前記第1項の製造方法。

3 予熱湿润処理温度が該ポリエチレンの溶解温度以下であり、予熱湿润処理時間が該溶剤が該成形体の内部迄充分に浸透できる時間を越え、該成形体の表面が膨潤を開始する時間未満である前記第1項及び第2項の製造方法。

4 得られる延伸物の厚さ又は直径が200μ以上である前記第1項、第2項及び第3項の製造方法。

を提供する。

本発明に用いられる超高分子量ポリエチレンとしては、エチレンあるいはエチレンと少量の他のローオレフィン、例えはプロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテシ-1、ヘキセン-1等を、いわゆるチーグラー重合等遷移金属触媒を用いて重合することにより得られるポリエチレンの中で、重量平均分子量が 1×10^6 以上のものが用いられる。重量平均分子量が 1×10^6 未満のものは溶剤による

去した乾燥フィルムが多孔質で、高温にて高い延伸性を示すことを見出したことをきっかけに、更に鋭意研究を続けた結果、比較的肉厚の薄い成形品においても特定の条件にて予熱湿润処理した後、融解開始温度以上に加熱された溶剤中に浸漬膨潤処理し、冷却後延伸することにより高倍率迄均一に延伸することが可能であり、しかも特定の温度範囲で予熱延伸したのち、冷却させ、昇温し延伸することにより、広い範囲の断面積を有する延伸物を、高強力、高弾性率を保持したまま製造出来ることがわかり、本発明に至つた。

すなわち本発明は

1 重量平均分子量が 1×10^6 以上のポリエチレンからなる成形体を予熱湿润処理を施した後、該ポリエチレンを膨潤しうる溶剤を用い、該ポリエチレンの融解開始温度以上、該溶剤の沸点未満の温度において浸漬膨潤せしめ、次いで得られた膨潤体を2倍以上の延伸倍率にて予熱延伸した後冷却固化し、更に昇温し延伸することを特徴とする延伸ポリエチレンの製造方法。

膨潤処理において溶出し易いばかりでなく、延伸後高い性能を有する延伸物が得られにくい。

又、その重量平均分子量が、 1×10^7 を越えるものについては、一般に、成形することが困難であるため、余り使用されないが、本発明においては、その平均分子量が 1×10^7 を越えるものについても利用できる。

本発明に用いられる超高分子量ポリエチレンの成形体は、棒状、テープ状、中空状又は多孔質体など任意の形状を有する成形体が利用できる。本発明に用いられる成形体の厚さ又は直径としては、焼結成形体であれば約0.5mm～約50mm、好ましくは5mm～30mmの範囲であり、押出あるいは圧縮成形により得られる成形体であれば0.1mm～20mm好ましくは3mm～10mmの範囲である。

本発明に用いられる超高分子量ポリエチレンの成形体の製造方法としては、例えは圧縮成形板から連続的に切削しテープ状にする方法、超高分子量ポリエチレン粉末を多孔質板状体とした後、ロール圧延して連続したフィルムを製造する方法、

ラム押出により棒状に成形する方法、超高分子量ポリエチレンの粉末を一定形状の成形型に充填し、加熱処理することにより焼結多孔質体を製造する方法、などが用いられる。

本発明に用いられる超高分子量ポリエチレンを膨潤しうる溶剤としては、該超高分子量ポリエチレン成形体内部に容易に浸透し、更に加熱時によく膨潤させうる溶剤であれば特に限定されないが、上記条件を満す溶剤としては自ら限定される。すなわち、該超高分子量ポリエチレンの有する溶解パラメーターに近い溶解パラメーターを有し、かつあまり分子容の大きくなき溶剤が好ましく、更には加熱時によく膨潤させるために、該溶剤の沸点が該超高分子量ポリエチレンの融解開始温度と同等もしくはそれ以上であることが好ましい。具体的には該溶剤の溶解パラメーターの範囲が7.3~9.3であり、その沸点としては120°C以上である溶剤を用いることが好ましい。例えばノーノナン、ノーテカン、ローウンデカン及びロードデカン等の脂肪族炭化水素化合物及びキシレン、ブチ

用いいるところの該ポリエチレンの溶解温度とは、使用する成形体の結晶化度及び溶剤により変化するが、以下の方法で定義されるものである。すなわち、一定重量を有する成形体を種々の温度にて溶剤中に10分間浸漬した後室温迄冷却し、表面に付着している溶剤を除いてその重量の変化を測定し、温度に対してその重量増加度をプロットした際、その重量が急激に増大する直角の温度を溶解温度と定義する方法である。例えば溶剤としてテカリソ用い、結晶化度50%である成形体の場合、その溶解温度は約105°Cである。

本発明における予熱湿润処理温度としてはその処理方法により変化するが、例えばあらかじめ、該成形体を溶解しない熱媒（例えば空気、不活性ガス、热水など）によつて該成形体を加熱する場合には、該超高分子量ポリエチレンの融解開始温度を越えることがなく、該成形体を湿润するに充分な温度が好ましい。又、溶剤中に浸漬し予熱処理と湿润処理を同時に行なう場合には、先の方法により定義される溶解温度以下であり、かつそれ

ルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、ドデシルベンゼン、テカリソ及びテトラリソ等の芳香族炭化水素化合物及びその水素化誘導体、更にはトリクロロベンゼン、タクロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶媒等が挙げられる。ここでいう溶解パラメータとは、単位体積当りの蒸発エネルギーを△E (cal/mole) その物質の分子容をV(cc)で表わすとすれば、溶解パラメータθは下式で表わされる。

$$\theta = (\Delta E / V)^{1/2}$$

本発明における予熱湿润処理は、該超高分子量ポリエチレンの延伸前成形体を表面のみ膨潤させることなく内部迄均一に昇温かつ湿润せしめるために必要である。その処理方法としては、例えば、あらかじめ該成形体を溶解しない熱媒によつて加熱され、均一昇温した後に、該ポリエチレンの溶解温度以下に加熱された溶剤中に浸漬し湿润する方法、又は初めから該ポリエチレンの溶解温度以下に加熱された溶剤中に浸漬し、予熱処理と湿润処理を同時に行なう方法が挙げられる。本発明で

より-30°C以下の範囲である。これらの範囲を外れる場合には湿润処理において均一な膨潤体は得られない。

本発明における予熱湿润処理時間としては上記処理温度において延伸前成形体の内部迄を均一に昇温しうる時間であり、あらかじめ該成形体を溶解しない熱媒を用いて該成形体を加熱した後、加熱溶剤に浸漬し湿润処理ある場合には、前半の工程での加熱時間としては、該成形体の厚さ又直径が0.1mmを越え20mm未満の範囲では、0.5~200分の範囲であり、厚さ又は直径が3mmを越え10mm未満の範囲では3~60分の範囲である。後半の工程での加熱溶剤中に浸漬し、湿润処理する時間としては、該成形体の厚さ又は直径が上記範囲の場合それぞれ0.5~60分、及び3~30分の範囲である。又加熱溶剤中に浸漬し予熱処理と湿润処理とを同時に行なう場合には、その予熱湿润処理時間としては、該成形体の厚さ又は直径が上記範囲の場合にはそれぞれ0.5~200分、3~60分の範囲であることが好ましい。

予熱浸潤処理時間を短かくする為に、溶剤中に浸漬する際、超音波処理を併用して用いる方法、及び使用する溶剤がハロゲン化炭化水素であれば高周波加热処理を併用して用いる方法も利用できる。

本発明における予熱浸潤処理を行なう際に、焼結成形により得られる多孔質成形体を本発明に用いる場合にはあらかじめ、気孔内部を溶剤と置換しておくことが好ましい。例えは減圧下で使用する溶剤中に浸漬する方法を用いることが出来る。減圧にすることにより気孔内部の空気を取除き、その後常圧に戻すことにより、焼結体の気孔部に溶剤を含浸することが出来る。又この方法は予熱浸潤処理する際に同時に用いることも可能である。

これらの処理を行なうことにより、あらかじめ成形体内部迄均一に昇温及び浸潤出来る為その後の膨潤を均一にかつ急速に行なうことができる。このことは成形体の凝聚状態を緩和し、より溶剤の成形体内部への浸透性を高めているものと考えられる。

前に少なくとも2倍以上の延伸倍率にて予備延伸される。その延伸条件として好ましい範囲としては、その延伸温度範囲が膨潤した該ポリエチレン成形体のゲル化温度以上、ゲル化温度+10℃未満である。これ迄超高分子量ポリエチレンの稀薄溶液を用いて紡糸延伸する場合、ドロフトを掛けて巻取つた後延伸を行なうと、得られる延伸物の強度が著しく低下することが知られている。しかしながら本発明による多量に溶剤を含有する膨潤した成形体を用いて冷却固化する前に予備延伸を行う場合には、冷却固化後、更に昇温し、延伸することによつて、得られる延伸物の強度を著しく低下させることなく、種々の異なる断面積を有するものが製造出来ることがわかつた。特にその予備延伸時の温度が、膨潤した該ポリエチレン成形体のゲル化温度以上、ゲル化温度+10℃の範囲である場合、特に得られる延伸物の強度の低下が小さいことがわかつた。本発明に言うゲル化温度とは使用する溶剤の種類、各処理温度及び時間によつて異なるが一般的には75~110℃の範囲である。こ

本発明の予熱浸潤された超高分子量ポリエチレンの成形体は該ポリエチレンの融解開始温度以上、使用する溶剤の沸点未満の温度において、浸漬膨潤処理される。具体的な膨潤処理温度としては、使用する溶剤の種類により異なるが、一般的には、120~220℃の範囲であり予熱浸潤処理温度よりも高い温度である。又膨潤に処する時間としては、使用する成形体、溶剤及び処理温度により異なるが、具体的には0.1~20分の範囲である。本発明における溶剤中の浸漬膨潤処理の温度及び時間が上記範囲を外れる場合には、例えば処理温度が120℃未満である場合には処理時間を20分以上にして実施しても、延伸時に高倍率にて延伸可能な膨潤体は得られない。又処理温度が220℃よりも高い場合には、成形品表面からの超高分子量ポリエチレンの溶出が多く延伸に適した膨潤体が得られない。本発明における予熱浸潤処理を実施した場合にのみ、比較的断面積が大きい成形体を用いて膨潤後高倍率にて延伸出来るのである。

本発明の膨潤した成形体は次いで冷却固化する

のように膨潤した成形体においてはゲル化温度又はそれよりもわずかに高い温度で伸長結晶化せることにより、その後昇温し、延伸する場合にその延伸倍率は低下するものの依然高い強度を保持していることがわかつた。

本発明の予備延伸された成形体は次いで室温迄冷却して延伸に用いるが、その際には液体冷媒中で急冷することにより冷却することが好ましい。又冷却と同時に溶剤を抽出しうる液体冷媒を用いることにより工程を簡略化する方法も利用出来、この目的に適した液体冷媒の例としては、メタノール、ローヘキサン、トリクロロエチレン、シクロロメタン、メタノール又はトリクロロフルオロエタン等が挙げられる。

本発明における冷却固化した超高分子量ポリエチレンの膨潤成形体は、溶媒を含んだまま又は乾燥後溶媒を含まない、のいずれの状態でも延伸に用いることが可能であり、延伸温度が120℃以上160℃以下の条件にて延伸される。この範囲を外れた温度にて延伸した場合、本発明で言う高強力

高弾性率を有する延伸物は得られない。

本発明によつて得られる延伸物は溶剤を全く含まないことが好ましく、更に高強度、高弾性率を実現するために適した延伸条件としては上記温度範囲に加熱された空気又は不活性ガスを熱媒として使用し、一段延伸以上の多段延伸により少なくとも10倍以上の延伸倍率にて延伸されることが好ましい。特に最終延伸物が断面積の大きい延伸物である場合には100%/min以下での延伸速度で行なうことが好ましい。

本発明による方法を用いるとこれまでに知られている超高分子量ポリエチレンの延伸方法を用いて得られる延伸物に比較して大なる厚さ又は直径を有する延伸物を得ることができ、特に使用する延伸前成形体の厚さ又は直径が3mmを越える場合には、得られる延伸物は200μ以上の厚さ又は直径を有し、このような延伸物は先願の方法（特開昭61-193826号公報）においても得られない範囲の新しい延伸物である。

超高分子量ポリエチレン（サンファイン-U UH-900 重量平均分子量 3.3×10^6 ）を用いて厚さが1.0mm、幅20mmのテープを作成した。このテープを用いてあらかじめ100℃に加熱されたデカリン中に10分間浸漬し予熱湿潤処理を行い、その後170℃に加熱されたデカリン浴に3分間浸漬し膨潤させた。その後90℃の加熱デカリン浴中で6倍延伸した後ローハキサンを冷媒とした冷却槽にて冷却され同時に含有するデカリンの一部又は大部分を抽出除去し、100℃に加熱された窒素気流中に乾燥し、多孔質な白色テープを得た。このテープを用いて120℃の加熱延伸筒中にて12倍延伸し更に135℃の加熱延伸筒中にて2倍に延伸し10μの透明な延伸物を得た。得られた延伸物を東洋ポールドウイン社製テンション用いて、試料長100mm引張速度100mm/minの条件でその強度特性を評価した。得られたS-S曲線よりJISL-1013に従つて引張強度、初期弾性率を算出した。その結果を表1に示す。

実施例2

〔発明の効果〕

本発明は先願の特開昭61-193826号公報に比較して、直径又は厚さが比較的大である溶媒を含まない成形品についても、その膨潤時間をより短かくでき、かつ均一に延伸しうる方法であり、更に従来の方法に比較しても均一溶液を調整するという繁雑な操作を行なうことなく、効率的に高性能延伸物を安定して製造することが可能であり、しかもこれ迄困難とされていた比較的大きな断面積を有する延伸物迄も製造可能な優れた製造方法である。

本発明の方法により得られる延伸物は、光ファイバーの補強材を始め、海岸ロープ、レジャー用绳、その他補強用途等幅広い分野で利用出来、産業上極めて有用な製品となる。

〔実施例〕

次に実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら制約されるものではない。

実施例1

実施例1と同様のポリエチレンを用いて直径6mmの多孔質焼結体を作成した。この焼結体を室温のデカリン浴に浸漬し、28K0/8, 25Wの条件で超音波を加えながら、系内を50Hzに減圧し、3分間放置した。その後常圧に戻したところ、白色化していた多孔質焼結体は半透明化した。その一部を取り出し、浸漬剤との重量を比較したところ、約1.7倍に重量が増加し、使用した焼結体の気孔率が43%であることから、ほぼ気孔内部のほとんどにデカリンが浸透したと考えられる。このデカリンを含有する焼結体を、あらかじめ100℃に加熱されたデカリン浴に1.5分間浸漬し予熱湿潤処理を行い、その後更に170℃に加熱されたデカリン浴に3分間浸漬し膨潤させた。その後90℃の加熱デカリン浴中で4倍の予備延伸を行いローハキサンを冷媒とした冷却槽にて冷却し、同時に含有するデカリンの一部又は大部分を抽出除去し、乾燥した予備延伸糸を得た。この延伸糸を用いて130℃の加熱延伸筒にて10倍延伸し更に140℃の加熱延伸筒を用いて2倍延伸し、直径0.5mmの

光沢ある延伸物が得られた。得られた延伸物を実施例1と同様に評価し、その結果を表1に示す。

実施例3

予備延伸比を10倍に変更する以外は実施例2と同様にして予備延伸糸を作成した。この延伸糸を用いて130℃の加熱延伸筒にて10倍延伸し更に140℃の加熱延伸筒を用いて2倍延伸し、直径0.35mmの光沢ある延伸物が得られた。得られた延伸物を実施例1と同様に評価し、その結果を表1に示す。

実施例4

予備延伸比を50倍に変更する以外は実施例2と同様にして予備延伸糸を作成した。この延伸糸を用いて130℃の加熱延伸筒にて延伸したところ1.5倍迄延伸出来、直径0.2mmの光沢ある延伸物が得られた。得られた延伸物を実施例1と同様に評価し、その結果を表1に示す。

実施例5

超高分子量ポリエチレン(ハイゼックスミリオングラム重均分子量 1.9×10^6)を用いて直径

す。

実施例6

実施例2において膨潤した焼結体を空气中で非等温下で10倍のドラフトをかけて巻取り、その後ローハキサンを冷媒とした冷却槽にて冷却し、同時に含有するデカリンの一部又は大部分を抽出除去した後に乾燥し、未延伸糸を得た。この未延伸糸を用いて130℃の加熱延伸筒にて8倍に延伸し、更に140℃の加熱延伸筒にて2倍延伸し直径0.45mmの光沢ある延伸物を得た。得られた延伸物を実施例1と同様に評価し、その結果を表1に示す。

以下余白

10mmの棒状体を作成した。この成形体を用いてあらかじめ130℃に加熱されたオーブン中に30分間放置し予熱しておき、次いで105℃に加熱されたデカリン中に10分間浸漬した。更にその温度を保持したまま170℃に加熱したデカリン浴へ移し更に8分間浸漬し膨潤させた。その後90℃の加熱デカリン浴で10倍の予備延伸を行い、実施例1と同様に冷却、乾燥した。得られた予備延伸された成形体を用いて130℃の加熱延伸筒にて5倍延伸し、更に140℃の加熱延伸筒にて2倍延伸し直径1mmの光沢ある延伸物を得た。得られた延伸物を実施例1と同様に評価し、その結果を表1に示す。

比較例1

実施例2において予備延伸せずに膨潤体を冷却乾燥させた後120℃の加熱延伸筒にて8倍に延伸し、次いで135℃の加熱延伸筒にて3倍に延伸し、更に145℃の加熱延伸筒で2倍に延伸し、直径0.65mmの光沢ある延伸物を得た。得られた延伸物を実施例1と同様に評価し、その結果を表1に示

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 2	実施例 6
成形品の厚さ ()内は直径	mm	1	(6)	(6)	(6)	(10)	(6)	(6)
溶剤中での 浸漬条件		100℃×10分 170℃×3分	100℃×15分 170℃×3分	同 左	同 左	105℃×10分 170℃×8分	100℃×15分 170℃×3分	同 左
予備延伸条件		90℃×6	90℃×4	90℃×10	90℃×50	90℃×10		非等温×10
延伸比		24	20	20	15	10	48	16
引張強さ	g/d	21.5	19.8	21.6	18.2	16.8	21.8	14.8
引張破断伸び	%	6.2	6.3	7.5	8.2	7.9	5.2	7.3
初期弾性率	g/d	670	580	610	590	540	670	510
延伸物の厚さ ()内は直径	mm	0.01	(0.5)	(0.35)	(0.20)	(1.0)	(0.65)	(0.45)

特許出願人 旭化成工業株式会社